

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-212602

(43)Date of publication of application : 31.07.2002

(51)Int.Cl.

B22F 1/02  
H01F 1/053  
H01F 41/02

(21)Application number : 2001-003195 (71)Applicant : CITIZEN WATCH CO LTD

(22)Date of filing : 11.01.2001 (72)Inventor : YOSHINO NOBUYUKI

## (54) MAGNET MATERIAL AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

## (57)Abstract:

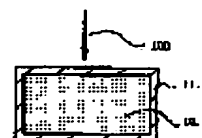
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a magnet material which has excellent corrosion resistance by recovering deterioration in magnetic properties caused by machining in a magnet having an R-Fe-B composition (R is rare earth elements) and maintaining its high magnetic properties, and further enabling the thinning of a corrosion resistant film and the improvement of its adhesion.

SOLUTION: (1) A Pd or Pd alloy layer is adhered to the face to be worked in a magnet material having an R-Fe-B based composition, thereafter, its surface is irradiated with a laser beam, and is melted to form an alloy layer consisting of Pd or a Pd alloy and magnet surface layer components, and, subsequently, the surface of the alloy layer is coated with a plated layer. (2) Alternatively, the face to be worked is irradiated with a laser beam to form a melted layer consisting of a magnet surface layer, thereafter, a Pd or Pd alloy layer is adhered to the surface of the melted layer, and, subsequently, the surface of the Pd or Pd alloy layer is coated with a plated layer.

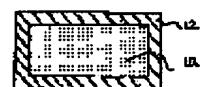
(a)



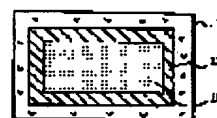
(b)



(c)



(d)



\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A magnet material which a substrate is a magnet material (rare earth element in which R contains yttrium) of a R-Fe-B system presentation, has an alloy layer of Pd or Pd alloy, and a magnet component on said substrate, and has a metal skin on said alloy layer further.

[Claim 2]A substrate is a magnet material (rare earth element in which R contains yttrium) of a R-Fe-B system presentation, A magnet material which has the melting layer which melting of the layer part of said substrate was carried out to a layer part of said substrate, and was solidified, has Pd or Pd alloy layer on said melting layer, and has a metal skin on said Pd or Pd alloy layer further.

[Claim 3]The magnet material according to claim 2, wherein said melting layer thickness is 1 micrometers or more.

[Claim 4]Claim 1, wherein thickness of said metal skin is not less than 2 micrometers, the magnet material according to claim 2 or 3.

[Claim 5]A manufacturing method of a magnet material whose substrate is a magnet material (rare earth element in which R contains yttrium) of a R-Fe-B system presentation characterized by comprising the following.

A process which makes Pd or Pd alloy layer adhere on said substrate.

A process of irradiating the surface of said Pd or Pd alloy layer with an energy beam, and forming an alloy layer of Pd or Pd alloy, and a magnet component on said substrate.

A process of plating on the alloy layer surface of said Pd or Pd alloy, and a magnet component, and forming a metal skin.

[Claim 6]A manufacturing method of a magnet material whose substrate is a magnet material (rare earth element in which R contains yttrium) of a R-Fe-B system presentation characterized by comprising the following.

A process of forming a melting layer which irradiated the surface of said substrate with an energy beam, and melting of the layer part of said substrate was carried out to a layer part

of said substrate, and was solidified.

A process which makes Pd or Pd alloy layer adhere on said melting layer.

A process of plating on said Pd or Pd alloy layer surface, and forming a metal skin.

[Claim 7]A manufacturing method of the magnet material according to claim 5 or 6 characterized by using a laser beam as said energy beam.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]Especially this invention relates to a magnet material excellent in magnetic-properties degradation and corrosion resistance, and a manufacturing method for the same about the magnet of a R-Fe-B system presentation (R is a rare earth element).

[0002]

[Description of the Prior Art]The rare earth permanent magnet of a R-Fe-B system presentation and the rare earth permanent magnet which consists of a Nd-Fe-B presentation also in it have dramatically outstanding magnetic properties, especially the maximum energy product endures a SmCo system magnet, and, these days, the aperiodic compass exceeding 50MGOe is fertilized.

It is playing an active part as high-performance material indispensable to the present information electronics society.

[0003]The computer related equipment, CD player, mini disc system which applied the magnet in recent years, The miniaturization of the rare earth permanent magnet which consists of a R-Fe-B presentation, especially the magnet of a Nd-Fe-B presentation, and slimming down are demanded with small-and-light-izing of electronic equipment including a cellular phone, densification, high-capacity-izing, highly-efficient-izing, power saving, and energy saving.

[0004]In order to process a miniaturization or thin practical use shape and to mount a R-Fe-B system magnet in a magnetic circuit, It is necessary to machine cutting, grinding, or polishing work, and, generally the surface grinding machine by cutting machines, diamond wheels, etc., such as a blade saw and a wire saw, is used for this processing in the sintered magnet of the block like shape which carried out shaping sintering.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, if the above machinings are performed, a damaged layer including generating of working distortion or a minute crack and lack of a

grain boundary phase will be formed in a processed surface, this becomes a cause and the problem on which the magnetic properties of the whole magnet shown by a demagnetization curve deteriorate substantially arises. This phenomenon appears so notably that practical use-shaped volume becomes small.

[0006]The method of improving degradation of the magnetic properties which make working distortion of a surface layer a cause is indicated by carrying out age heat treatment to JP,5-80121,B at 500-900 °C after processing practical use shape as this measure. However, in the case of [ as a result of trying this method ] the small-shaped magnet, it became clear [ a difficult thing ] to recover magnetic properties thoroughly.

[0007]If heat treatment in such a high temperature region is performed, a part of magnet surface fuses the reason, and it will adhere to the container which installs a magnet at the time of heat treatment, and will be combined with it. Although the case where age heat treatment of a lot of small magnets is carried out in the state where magnets contact, at once in the case of a small-shaped magnet arises from the demand of the improvement in mass production nature, In such a case, when melting and the phenomenon to combine arise depending on a heat treatment condition and magnets remove a magnet to each after the end of heat treatment, stress is added to the magnet surface, and when extreme, a chip of a magnet surface layer and a crack occur. As a result, the magnetic properties recovered by heat treatment will deteriorate again. Generating of a chip or a crack reduces the quality as a product remarkably, and produces the problem of production of being eventually accompanied by the fall of the yield. A possibility that it will become difficult melting and to evaporate and to recover magnetic properties thoroughly in a part of ingredient which constitutes a R-Fe-B system magnet from heat treatment more than near 900 °C arises.

[0008]Under the usual environment, the magnet material which consists of a R-Fe-B presentation rusts easily, and existence of the moisture in the slight atmosphere corrodes it. As a result, large degradation of magnetic properties is caused. Although formation of the tunic which does not have a pinhole all over a magnet was generally needed with plating, electropainting, vapor phase growth, and a painting method as the measure, in order to acquire conventionally perfect corrosion resistance, since unevenness on the surface of a magnet after processing was large, the film formation of not less than 10 micrometers of thickness was needed. However, this had become a cause of increase of power consumption, when the magnet material which leads to the increase of weight of the whole magnet material, for example, consists of a R-Fe-B presentation was applied to a small motor like the rotor magnet used for a motor, especially a clock, etc.

[0009]It is in this invention providing the magnet material where was made in view of this problem and the purpose recovered magnetic-properties degradation by machining about the rare earth permanent magnet of a R-Fe-B presentation and also which was excellent in corrosion resistance.

[0010]

[Means for Solving the Problem]In order to attain the above-mentioned purpose, a

substrate is a magnet material (rare earth element in which R contains yttrium) of a R-Fe-B system presentation, and a magnet material by this invention has an alloy layer of Pd or Pd alloy, and a magnet component on a substrate, and has a metal skin on this alloy layer further.

[0011]A magnet material by this invention has the melting layer which a substrate was a magnet material of a R-Fe-B system presentation, and melting of the layer part of a substrate was carried out to a layer part of a substrate, and was solidified, has Pd or Pd alloy layer on this melting layer, and has a metal skin on Pd or Pd alloy layer further.

[0012]A magnet material by this invention is characterized by melting layer thickness being 1 micrometers or more.

[0013]A magnet material by this invention is characterized by thickness of a metal skin being not less than 2 micrometers.

[0014]A manufacturing method of a magnet material by this invention has a magnet material characterized by that this invention comprises the following whose substrate is a magnet material (rare earth element in which R contains yttrium) of a R-Fe-B system presentation.

A process which makes Pd or Pd alloy layer adhere on a substrate.

A process of irradiating the surface of Pd or Pd alloy layer with an energy beam, and forming an alloy layer of Pd or Pd alloy, and a magnet component on a substrate.

A process of plating on the alloy layer surface of Pd or Pd alloy, and a magnet component, and forming a metal skin.

[0015]As for a manufacturing method of a magnet material by this invention, this invention is characterized by that a magnet material whose substrate is a magnet material of a R-Fe-B system presentation comprises the following.

A process of forming a melting layer which irradiated with an energy beam on the surface of a substrate, and melting of the layer part of a substrate was carried out to a layer part of a substrate, and was solidified.

A process which makes Pd or Pd alloy layer adhere on a melting layer.

A process of plating on Pd or Pd alloy layer surface, and forming a metal skin.

[0016]A laser beam is used for a manufacturing method of a permanent magnet material by this invention as an energy beam.

[0017](OPERATION) this invention person found out that it was optimal to fuse a layer part of a magnet material, using a laser beam as an energy beam, and to make a magnet material the melting depth set to 1 micrometers or more after cutting and grinding, as a result of performing various examination about a means to recover magnetic-properties degradation of a magnet material which consists of a R-Fe-B presentation by machining. As an energy beam, although there are an electron beam, high frequency plasma, radiation, etc. besides a laser beam, a field of economical efficiency and safety to a laser beam is the

optimal. As a laser beam, laser light sources, such as an YAG laser, carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) laser, an excimer laser, are applicable.

[0018]Usually, a big cause of magnetic-properties degradation produced by cutting and grinding a magnet material calls at a damaged layer including lack of working distortion which exists in the magnet surface, a minute crack, and a grain boundary phase, and thickness of this damaged layer is presumed to be about 1-10 micrometers. It became clear by this invention person that a damaged layer will be restored if this damaged layer is fused a laser beam by the above-mentioned means, and also working distortion is removed, and degradation of magnetic properties is recovered. 1 micrometers or more of melting layer thickness of a layer part at this time are required, and it is clear by this invention person that it is also ineffective at less than this.

[0019]The surface of a melting layer turns into a smooth and flat field by the above-mentioned means. This means that the surface without unevenness is obtained, and leads to the possibility of improvement in the covering nature of a metal skin, and thin-film-izing, and it becomes thin [ thickness ] to form it of a metal skin with few pinholes possible. Namely, unevenness of the surface of a magnet material was conventionally large, and surface Rmax was not less than about 10 micrometers, in order to acquire perfect corrosion resistance, needed formation of a metal skin of not less than 10 micrometers of thickness, but. In this invention, since Rmax of the surface by which melting was carried out was set to about 5 micrometers or less, when thickness of a metal skin was not less than 2 micrometers, it was checked by this invention person that usable corrosion resistance is acquired. Rmax is an index of surface roughness defined as JIS B0610, and, generally reference length (L) of 1 mm shows a difference of concavo-convex maximum height and the minimum height here.

[0020]When, applying a magnet material which consists of a R-Fe-B presentation to a motor for example, this has an effect which contributes to reduction of power consumption of a motor, especially a small motor like a rotor magnet used for a clock, if it is connected and being spread on a magnetic weight saving.

[0021]On the other hand, in order that atmosphere which irradiates with a laser beam may prevent oxidation of material, it usually carries out by an inert gas atmosphere in many cases, but it is impossible to control oxidation thoroughly and a passivity layer which mainly consists of oxidizing zones forms in the surface. This causes an adhesion defect of a plating film for acquiring corrosion resistance. That is, a phenomenon in which a metal skin is not formed and a phenomenon of exfoliating immediately even if covered which are called galling arise. This phenomenon is a phenomenon which does not depend on electrolysis, electroless deposition, or a kind of plated metal to cover, but is generated.

[0022]Therefore, the surface is irradiated with a laser beam after this invention person makes Pd or Pd alloy layer adhere to a processed surface of a magnet material of \*\*R-Fe-B system presentation as a result of performing various examination as the above-mentioned solution, Fuse and an alloy layer which consists of Pd or a Pd alloy, and a magnet

component is formed, Cover a metal skin on the alloy layer surface, or a surface of \*\* processed surface is irradiated with a laser beam, After forming a melting layer solidified by fusing and making Pd or Pd alloy layer adhere on a melting layer, in addition to an effect that magnetic properties which deteriorated by processing are recovered, it found out that the adhesion of a metal skin improved remarkably by covering a metal skin on the surface of Pd or Pd alloy layer. Namely, when Pd or Pd alloy exists in the surface of a processed magnet material which also serves as a method of \*\* and \*\* from a R-Fe-B system presentation, The surface was activated, and a subsequent metal skin was not concerned with a kind of electrolytic plating, electroless deposition, or metal to plate, but it was formed easily, and excelling in adhesion was checked by this invention person.

[0023]Vacuum evaporation, the gaseous phase forming-membranes method like sputtering and ion plating, plating, and an easy dip method that is made to immerse and stick to a palladium chloride aqueous solution further, and is dried may be sufficient as a method of adhering Pd or Pd alloy layer on the surface of a magnet material. It is checked that Pd or Pd alloy layer which adhered on the surface of a magnet material cannot oxidize easily, and all are excellent also in adhesion with the surface of a magnet material. Although Pd alloy in particular is not limited, what contains Pd not less than 30% by molecular weight % is preferred here. As for thickness of Pd or Pd alloy layer, in consideration of forming a melting layer which consists of Pd or a Pd alloy, and a magnet component by a laser beam, although thickness in particular of Pd made to adhere or Pd alloy layer does not limit, 0.1 micrometers or more are preferred.

[0024]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, an embodiment of the invention is described with reference to drawings.

[0025]Drawing 1 (d) and drawing 2 (d) show the section structure of the permanent magnet material obtained by this invention. In drawing 1 (d), the alloy layer and metal skin which become a magnet material of a R-Fe-B system presentation from the magnet component of Pd or Pd alloy layer, and a magnet surface are laminated one by one. In drawing 2 (d), the melting layer, Pd or Pd alloy layer, and the metal skin which melting of the magnet layer part was carried out to the magnet material of the R-Fe-B system presentation, and were solidified are laminated one by one.

[0026]In drawing 1 (d), the alloy layer 12 which consists of a magnet component of Pd or Pd alloy layer, and a magnet surface Pd or Pd alloy layer made to adhere to the entire surface of the magnet material 10 of rectangular parallelepiped shape processed by cutting and grinding by irradiating with the laser beam 100 all over magnet material 10 is formed. At this time, the depth of a magnet surface to fuse is 1 micrometers or more, and the thickness of the whole alloy layer 12 has become not less than 3 micrometers. The surface is flat and has become 3 micrometers or less with the parameter Rmax which shows surface roughness, for example. The damaged layer which includes lack of the working distortion which exists in the processed surface, a minute crack, and a grain boundary



phase by this processing disappears, and the magnetic properties which deteriorated by processing are recovered. Pd or Pd alloy exists in this surface, and the permanent magnet material of this invention is completed by covering the metal skin 15 after that. The thickness of the metal skin 15 at this time shows sufficient corrosion resistance practically by not less than 2 micrometers.

[0027]In drawing 2 (d), when it is processed by cutting and grinding and magnetic properties irradiate with the laser beam 100 all over the magnet surface of the magnet material 20 of rectangular parallelepiped shape which deteriorated substantially, the melting layer 14 is formed. The surface of the melting layer 14 is set to 3 micrometers or less with the parameter Rmax which flattening is carried out, for example, shows surface roughness. At this time, the thickness of a magnet surface to fuse is 1 micrometers or more. A damaged layer including lack of the working distortion which exists in the processed surface by the above process, a minute crack, and a grain boundary phase disappears, and the magnetic properties which deteriorated by processing are recovered. Then, the magnet material of this invention is completed by the melting layer's 14 carrying out surface adhesion of Pd or the Pd alloy layer 21, and covering the metal skin 25 further. The thickness of the metal skin 25 at this time shows sufficient corrosion resistance practically by not less than 2 micrometers.

[0028]

[Example]It explains referring to the cross section and the demagnetization curve graph of drawing 3 which show the manufacturing process of drawing 1 (a) - drawing 1 (d) and drawing 2 (a) - drawing 2 (d) about the concrete example of this invention below. The curve I in drawing 3 shows here the demagnetization curve of the magnet material in which magnetic properties deteriorated by processing, and the curve II shows the demagnetization curve of the magnet material which the magnetic properties acquired by this invention recovered.

(Example 1) First, a magnet material which consists of a R-Fe-B presentation of this invention, and a manufacturing method for the same dissolve the Nd-Fe-B alloy of prescribed composition by the high frequency dissolution, and produce an ingot. The combination of a coarse crusher and a pulverizing mill grinds this ingot to the mean particle diameter of 3 micrometers, and impalpable powder is obtained. This impalpable powder is pressed all over a magnetic field, and the Plastic solid to which c shaft orientations were equal is produced. This Plastic solid is sintered at the temperature near 1100 \*\* among argon atmosphere.

Then, 40 mm in length, 30 mm in width, the 20-mm-thick high magnetic energy product, and the magnet material of the block like shape which has (BH) max were obtained by heat-treating at about 600 \*\* in argon atmosphere.

[0029]Then, the magnet material of the above-mentioned block like shape was cut using the blade saw, and the magnet material 10 of the rectangular parallelepiped shape of 5 mm

in length, 3 mm in width, and a thickness 2-mm size was produced.  $R_{max}$  at this time was 8.5 micrometers. At this time, the damaged layer including lack of working distortion, a minute crack, and a grain boundary phase was formed in the processed surface processed by the above-mentioned processing means, and as this becomes a cause and is shown by the demagnetization curve I of drawing 3, the magnetic properties of the whole magnet have deteriorated substantially.

[0030]Then, Pd or the Pd alloy layer 11 is made to adhere to the entire surface of the magnet material 10 of rectangular parallelepiped shape processed by cutting and grinding like drawing 1 (a). Although the method in particular to which Pd or the Pd alloy 11 is made to adhere is not limited, by this example, it formed in the entire surface of the magnet material 10 so that thickness might be set to 0.5 micrometer in Pd by the ion plating method.

[0031]Then, the whole surface is irradiated with the laser beam 100 like drawing 1 (b). In this example, the surface was fused by irradiating each field, scanning a laser beam using an YAG laser. As a result, as shown in drawing 1 (c), the alloy layer 12 which consists of a magnet component of a Pd layer and a magnet surface is formed in the surface of the magnet material 10. The damaged layer which includes lack of the working distortion of a processed surface, a minute crack, and a grain boundary phase simultaneously with it disappears, and the magnetic properties which deteriorated by processing are recovered as shown by the demagnetization curve II of drawing 9. At this time, the thickness of the alloy layer 12 formed by fusing is about 3 micrometers, and that surface is flat and is set to 2.5 micrometers with the parameter  $R_{max}$  which shows surface roughness, for example. It is checked by the surface ultimate analysis by EDX (X-ray microanalyser) that Pd exists in this surface.

[0032]Laser radiation conditions are described below.

output: -- 180V pulse width: -- 3.3msec spot diameter: -- 12-micrometer scan speed: -- 70-mm [ / ] sec atmosphere: -- the inside of argon atmosphere [0033]

Although the YAG laser was used in this example, it may not restrict to this and other laser light sources, such as  $CO_2$  laser and an excimer laser, may be used. Although the surface of the magnet material 10 was fused by making the laser beam 100 scan in this example, the magnet material 10 may be fixed to an X-Y table, ON-OFF of a laser beam and movement of XY axis may be interlocked, and it may fuse.

[0034]Then, like drawing 1 (d), plating pretreatment was performed, the metal skin 15 which consists of a NiP alloy of 2 micrometers of thickness by an electroless deposition method was covered all over the alloy layer 12, and the magnet material of Example 1 was obtained.

[0035](Example 2) By the same method as Example 1, 40 mm in length, 30 mm in width and the 20-mm-thick high magnetic energy product which consist of a R-Fe-B presentation, and the magnet material of the block like shape which has (BH) max were obtained.

[0036]Then, the sintered magnet material of the above-mentioned block like shape was cut

using the blade saw, and the magnet material 20 of the rectangular parallelepiped shape of 5 mm in length, 3 mm in width, and a thickness 2-mm size was produced.  $R_{max}$  at this time was 8.5 micrometers. At this time, the damaged layer including lack of working distortion, a minute crack, and a grain boundary phase was formed in the processed surface processed by the above-mentioned processing means, and as this becomes a cause and is shown by the demagnetization curve I of drawing 3, the magnetic properties of the whole magnet have deteriorated substantially.

[0037]Then, as shown in drawing 2 (a), it irradiates with the laser beam 100 all over the surface of the magnet material 20 of rectangular parallelepiped shape processed by cutting and grinding. In this example, each surface was fused by irradiating each field, scanning the laser beam 100 using an YAG laser. At this time, as shown in drawing 2 (b), the thickness of the solidified melting layer 14 by which melting was carried out is about 3 micrometers, and that surface is flat and is set to 2.3 micrometers with the parameter  $R_{max}$  which shows surface roughness, for example.

[0038]Laser radiation conditions are described below.

output: -- 180V pulse width: -- 3.3msec spot diameter: -- 12-micrometer scan speed: -- 70-mm [ / ] sec atmosphere: -- the inside of argon atmosphere [0039]Although the YAG laser was used in this example, it may not restrict to this and other laser light sources, such as  $CO_2$  laser and an excimer laser, may be used. Although the surface of the magnet material 20 was fused by making the laser beam 100 scan in this example, the magnet material 20 may be fixed to an X-Y table, ON-OFF of a laser beam and movement of XY axis may be interlocked, and it may fuse.

[0040]The damaged layer which includes lack of the working distortion of a processed surface, a minute crack, and a grain boundary phase by the above processing disappears, and the magnetic properties which deteriorated by processing are recovered as shown by the demagnetization curve II of drawing 3. Then, Pd or the Pd alloy layer 21 is made to adhere to the entire surface of the melting layer 14 fused by the laser radiation of the magnet material 20 of rectangular parallelepiped shape, as shown in drawing 2 (c). Although the method in particular to which Pd or the Pd alloy layer 21 is made to adhere is not limited, by this example, it formed all over the melting layer 14 so that thickness might be set to 0.5 micrometer in Pd by the ion plating method. At this time, the adhering Pd layer shows firm adhesion.

[0041]Then, like drawing 2 (d), plating pretreatment was performed, the metal skin 25 which consists of a NiP alloy of 2 micrometers of thickness by an electroless deposition method was covered all over the Pd layer, and the magnet material of Example 2 was obtained.

[0042](Comparative example 1) By the same method as Example 1, the magnet material of the rectangular parallelepiped shape of 5 mm in length which consist of a R-Fe-B presentation, 3 mm in width, and a thickness 2-mm size was produced.  $R_{max}$  at this time was 8.5 micrometers. At this time, the damaged layer including lack of working distortion, a minute crack, and a grain boundary phase was formed in the processed surface processed

by the above-mentioned processing means, and as this becomes a cause and is shown by the demagnetization curve I of drawing 3, the magnetic properties of the whole magnet have deteriorated substantially. Then, the method indicated to JP,5-80121,B was put into reference, this account magnet material was paid to vacuum heat treatment, and 800 \*\* and heat treatment of 2 hours were performed in the vacuum of  $5 \times 10^{-6}$  Torr. Then, plating pretreatment was performed like Example 1, the metal skin which consists of a NiP alloy of 2 micrometers of thickness by an electroless deposition method was covered on the whole surface, and the magnet material of the comparative example 1 was obtained.

[0043](Comparative example 2) By the same method as Example 1, the magnet material of the rectangular parallelepiped shape of 5 mm in length which consist of a R-Fe-B presentation, 3 mm in width, and a thickness 2-mm size was produced. Rmax at this time was 8.5 micrometers. At this time, the damaged layer including lack of working distortion, a minute crack, and a grain boundary phase was formed in the processed surface processed by the above-mentioned processing means, and as this becomes a cause and is shown by the demagnetization curve I of drawing 3, the magnetic properties of the whole magnet have deteriorated substantially. Then, Pd or Pd alloy layer is made to adhere to the entire surface of the magnet material of rectangular parallelepiped shape. Although the method in particular to which Pd or Pd alloy layer is made to adhere is not limited, by this comparative example, it formed in the entire surface of a magnet material so that thickness might be set to 0.5 micrometer in a Pd layer by the ion plating method. At this time, the adhering Pd layer shows firm adhesion.

[0044]Then, plating pretreatment was performed, the metal skin which consists of a NiP alloy of 2 micrometers of thickness by an electroless deposition method was covered on the whole surface, without performing laser radiation on the surface of a magnet material, and the magnet material of the comparative example 2 was obtained.

[0045](Comparative example 3) By the same method as Example 1, the magnet material of the rectangular parallelepiped shape of 5 mm in length which consist of a R-Fe-B presentation, 3 mm in width, and a thickness 2-mm size was produced. Rmax at this time was 8.5 micrometers. At this time, the damaged layer including lack of working distortion, a minute crack, and a grain boundary phase was formed in the processed surface processed by the above-mentioned processing means, and as this becomes a cause and is shown by the demagnetization curve I of drawing 3, the magnetic properties of the whole magnet have deteriorated substantially.

[0046]Then, the entire surface of the magnet material of rectangular parallelepiped shape was irradiated with the laser beam. In this comparative example, the surface was fused by irradiating each field, scanning a laser beam using an YAG laser. At this time, the thickness of the melting layer which melting was carried out and was solidified was about 3 micrometers, and that surface was flat and was set to 2.3 micrometers with the parameter Rmax which shows surface roughness.

[0047]Laser radiation conditions are described below.

output: -- 180V pulse width: -- 3.3msec spot diameter: -- 12-micrometer scan speed: -- 70-mm [ / ] sec atmosphere: -- the inside of argon atmosphere [0048]The damaged layer which includes lack of the working distortion of a processed surface, a minute crack, and a grain boundary phase by the above processing disappears, and the magnetic properties which deteriorated by processing are recovered as shown by the demagnetization curve II of drawing 3. Then, plating pretreatment was performed, the metal skin which consists of a NiP alloy of 2 micrometers of thickness by an electroless deposition method was covered on the whole surface without making Pd or Pd alloy adhere to the entire surface of the magnet material of rectangular parallelepiped shape, and the magnet material of the comparative example 3 was obtained.

[0049]The corrosion test for four days put to the atmosphere of the temperature of 60 \*\* and 95% of relative humidity about the magnet material of the example and comparative example which were acquired by making it like above was done, and the magnetic properties before and behind the surface state observation before and behind an examination and an examination were measured using the vibrating sample magnetometer (VSM). The result is shown in Table 1.

[0050]

[Table 1]

		磁気特性			耐食試験後の表面状態
		Br (kG)	HC (kOe)	(BH) <sub>max</sub> (MGoe)	
実施例 1	耐食試験前	13.8	10.2	36.5	変化無し
	耐食試験後	13.8	10.1	36.4	
実施例 2	耐食試験前	13.4	9.8	34.7	変化無し
	耐食試験後	13.3	9.8	34.5	
比較例 1	耐食試験前	13.8	10.2	37.4	表面の一部に発錆
	耐食試験後	10.8	9.3	29.7	
比較例 2	耐食試験前	8.7	6.4	8.9	全面に赤錆発生
	耐食試験後	5.6	5.4	6.9	
比較例 3	耐食試験前	13.8	10.3	37.6	表面変色、メッキ被膜一部剥離
	耐食試験後	10.3	9.4	30.0	

[0051]As for the magnet material obtained in which example as shown in Table 1, it was checked irrespective of the existence of a corrosion test that outstanding magnetic properties are shown so that clearly [ each ] as compared with a comparative example. It was also checked that the magnet material obtained by this invention shows the corrosion resistance which was excellent even in 2 micrometers of plating film thickness. Although heat treatment recovered the magnetic properties in which the magnet material obtained by the comparative example 1 deteriorated by processing on the other hand, after the corrosion test, rust occurred on a part of magnet surface, and magnetic properties had deteriorated. Although surface unevenness is large as for this, since plating film thickness

was thin, many pinholes existed in the metal skin, and what is depended on rust having occurred with this pinhole as the starting point is presumed. As for the magnet material obtained by the comparative example 2, magnetic properties have deteriorated by processing.

Rust had occurred all over the magnet after the corrosion test, and magnetic properties had also deteriorated further.

Although the magnet material obtained by the comparative example 3 recovered the magnetic properties which deteriorated by processing by the exposure of a laser beam, and melting of the magnet surface accompanying this, after a corrosion test, the magnet surface discolored and magnetic properties have deteriorated a little.

Exfoliation of a plating film was observed in part.

Since this did not make Pd or Pd alloy layer adhere to the magnet surface, that the adhesion of the metal skin was inferior presumes it to be the cause.

[0052]

[Effect of the Invention]As explained above, in a magnet material by this invention, and a manufacturing method for the same. \*\* Irradiate the surface with a laser beam after making Pd or Pd alloy layer adhere to the processed surface of the magnet material of a R-Fe-B system presentation, It fuses and the alloy layer which consists of Pd or a Pd alloy, and a magnet component is formed, after that, a metal skin is covered on the alloy layer surface, or \*\* processed surface is irradiated with a laser beam, and the melting layer which consists of a magnet surface ingredient is formed.

Then, after making Pd or Pd alloy layer adhere to a melting layer surface, a metal skin is covered on Pd or Pd alloy layer.

[0053]By adopting an above-mentioned structure and manufacturing method, in addition to the effect that the magnetic properties which deteriorated by processing are recovered, the adhesion of a metal skin improves remarkably and enables thin film-ization of a metal skin. This enables offer holding advanced magnetic properties of the magnet material excellent in corrosion resistance about the rare earth permanent magnet of a R-Fe-B presentation.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

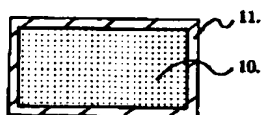
---

## DRAWINGS

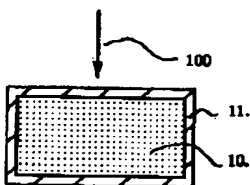
---

### [Drawing 1]

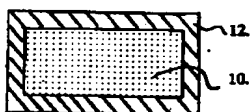
(a)



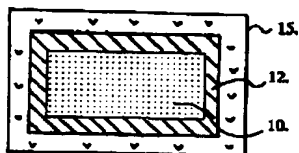
(b)



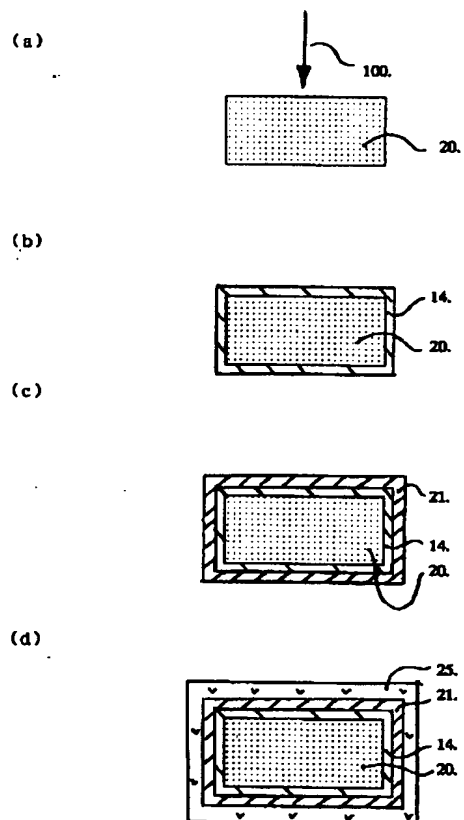
(c)



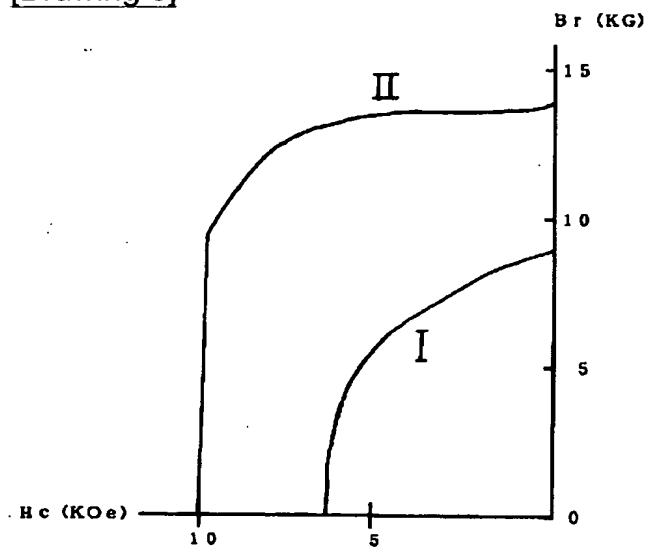
(d)



### [Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]



2/6

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-212602  
(P2002-212602A)

(43) 公開日 平成14年7月31日 (2002.7.31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
B 2 2 F	1/02	B 2 2 F 1/02	E 4 K 0 1 8
H 0 1 F	1/053	H 0 1 F 41/02	G 5 E 0 4 0
	41/02	1/04	H 5 E 0 6 2

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-3195 (P2001-3195)

(22) 出願日 平成13年1月11日 (2001.1.11)

(71) 出願人 000001960

シチズン時計株式会社

東京都西東京市田無町六丁目1番12号

(72) 発明者 吉野 信幸

埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シ

チズン時計株式会社技術研究所内

Fターム(参考) 4K018 AA27 FA06 FA10 FA23 FA27

KA45

5E040 AA04 BD01 CA01 NN01

5E062 AA10 CC03 CD04 CG01

(54) 【発明の名称】 磁石材料およびその製造方法

(57) 【要約】

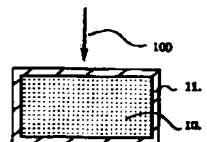
【課題】 R-F e-B組成の磁石 (Rは希土類元素) に関し、機械加工による磁気特性劣化を回復して、高度の磁気特性を保持し、更には耐食性被膜の薄膜化、密着性の向上を可能にして、耐食性に優れた磁石材料の提供を可能にする。

【解決手段】 ①R-F e-B系組成の磁石材料の被加工面に、PdまたはPd合金層を付着させた後、表面にレーザービームを照射して、溶融し、PdまたはPd合金と磁石表層成分からなる合金層を形成して、その後、合金層上にメッキ層を被覆する、または②被加工面にレーザービームを照射して、磁石表層からなる溶融層を形成し、その後、溶融層上にPdまたはPd合金層を付着させた後、PdまたはPd合金層上にメッキ層を被覆したことを特徴とする。

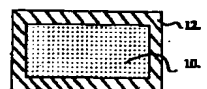
(a)



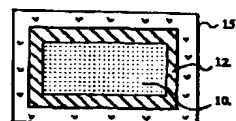
(b)



(c)



(d)



FP05-0116  
JP

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材がR-F e-B系組成の磁石材料（Rはイットリウムを含む希土類元素）であって、前記基材上にPdまたはPd合金と磁石成分との合金層を有し、さらに前記合金層上にメッキ層を有する磁石材料。

【請求項2】 基材がR-F e-B系組成の磁石材料（Rはイットリウムを含む希土類元素）であって、前記基材の表層部に前記基材の表層部が溶融されて固化した溶融層を有し、前記溶融層上にPdまたはPd合金層を有し、さらに前記PdまたはPd合金層上にメッキ層を有する磁石材料。

【請求項3】 前記溶融層の厚さが1 μm以上であることを特徴とする請求項2に記載の磁石材料。

【請求項4】 前記メッキ層の厚さが2 μm以上であることを特徴とする請求項1、請求項2または請求項3に記載の磁石材料。

【請求項5】 基材がR-F e-B系組成の磁石材料（Rはイットリウムを含む希土類元素）である磁石材料の製造方法であって、前記基材上にPdまたはPd合金層を付着させる工程と、前記PdまたはPd合金層の表面にエネルギービームを照射して、前記基材上にPdまたはPd合金と磁石成分との合金層を形成する工程と、前記PdまたはPd合金と磁石成分との合金層表面にメッキを行ってメッキ層を形成する工程とを有する磁石材料の製造方法。

【請求項6】 基材がR-F e-B系組成の磁石材料（Rはイットリウムを含む希土類元素）である磁石材料の製造方法であって、前記基材の表面にエネルギービームを照射して、前記基材の表層部に前記基材の表層部が溶融されて固化した溶融層を形成する工程と、前記溶融層上にPdまたはPd合金層を付着させる工程と、前記PdまたはPd合金層表面にメッキを行ってメッキ層を形成する工程とを有する磁石材料の製造方法。

【請求項7】 前記エネルギービームとして、レーザービームを用いることを特徴とする請求項5または請求項6に記載の磁石材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、R-F e-B系組成（Rは希土類元素）の磁石に関し、特に、磁気特性劣化および耐食性に優れた磁石材料およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 R-F e-B系組成の希土類磁石、その中でもNd-F e-B組成からなる希土類磁石は、非常に優れた磁気特性を持ち、特に、その最大エネルギー積はSmCo系磁石を凌ぎ、最近では50MGOeを越える高性能磁石が量産化されており、現在の情報エレクトロニクス社会に必要な不可欠な機能性材料として活躍している。

【0003】 近年、磁石を応用したコンピュータ関連機器やCDプレーヤー、ミニディスクシステム、携帯電話をはじめとする電子機器の軽薄短小化、高密度化、高容量化、高性能化、省電力・省エネルギー化に伴い、R-F e-B組成からなる希土類磁石、特に、Nd-F e-B組成の磁石の小型化、薄型化が要求されている。

【0004】 R-F e-B系磁石を小型化あるいは薄型の実用形状に加工し、磁気回路に実装するためには、成形焼結したブロック状の焼結磁石を切断、研削あるいは研磨加工などの機械加工をする必要があり、この加工には一般にはブレードソーやワイヤーソー等の切断機やダイヤモンド砥石等による表面研削機が使用される。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記のような機械加工を行うと加工表面に加工歪みや微小クラックの発生、粒界相の欠落を含む加工変質層が形成され、これが原因となって減磁曲線で示される磁石全体の磁気特性が大幅に劣化する問題が生ずる。この現象は実用形状の体積が小さくなるほど顕著に現れる。

【0006】 この対策として例えば、特公平5-80121号公報には実用形状に加工後、500～900℃で時効熱処理をすることによって、表面層の加工歪みを原因とする磁気特性の劣化を改善するという方法が開示されている。しかしながら、この方法を試みた結果、特に小型形状の磁石の場合、磁気特性を完全に回復させることは困難であることが明らかとなった。

【0007】 その理由は、このような高温領域での熱処理を行うと、磁石表面の一部が溶融し、熱処理時に磁石を設置する容器に付着、結合する。また、量産性向上の要求から、小型形状の磁石の場合、一度に多量の小型磁石を磁石同士が接触する状態で時効熱処理する場合が生ずるが、このような場合、熱処理条件によっては磁石同士が溶融、結合する現象が生じ、熱処理終了後、磁石を一つ一つに取り外す際に磁石表面に応力が加わり、極端な場合、磁石表面層の欠けや割れが発生する。その結果、熱処理によって回復した磁気特性は再び劣化してしまう。また、欠けや割れの発生は製品としての品質を著しく低下させるものであり、最終的に歩留まりの低下を伴うなどの生産上の問題を生ずる。また、900℃付近以上の熱処理ではR-F e-B系磁石を構成する成分の一部が溶融、蒸発し、磁気特性を完全に回復させることが困難になる可能性が生ずる。

【0008】 また、R-F e-B組成からなる磁石材料は、通常的环境下では、僅かな大気中の水分の存在により、錆びやすく、腐食する。その結果、磁気特性の大幅な劣化を引き起こす。その対策として一般には、メッキ法、電着塗装法、気相成長法、塗装法によって、磁石全面にピンホールのない被膜の形成を必要とするが、従来完全な耐食性を得るためには、加工後の磁石表面の凹凸が大きいために膜厚10 μm以上の被膜形成を必要とし

た。しかしながら、このことは磁石材料全体の重量増につながり、例えば、R-F e-B組成からなる磁石材料をモーター、特に時計などに使用するローター磁石のような小型モーターに適用する場合、消費電力の増大の一因となっていた。

【0009】本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、R-F e-B組成の希土類磁石に關し、機械加工による磁気特性劣化を回復して、更には耐食性に優れた磁石材料を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明による磁石材料は、基材がR-F e-B系組成の磁石材料（Rはイットリウムを含む希土類元素）であって、基材上にPdまたはPd合金と磁石成分との合金層を有し、さらにこの合金層上にメッキ層を有することを特徴とする。

【0011】また、本発明による磁石材料は、基材がR-F e-B系組成の磁石材料であって、基材の表層部に基材の表層部が溶融されて固化した溶融層を有し、この溶融層上にPdまたはPd合金層を有し、さらにPdまたはPd合金層上にメッキ層を有することを特徴とする。

【0012】また、本発明による磁石材料は、溶融層の厚さが1μm以上であることを特徴とする。

【0013】また、本発明による磁石材料は、メッキ層の厚さが2μm以上であることを特徴とする。

【0014】また、本発明による磁石材料の製造方法は、基材がR-F e-B系組成の磁石材料（Rはイットリウムを含む希土類元素）である磁石材料であって、基材上にPdまたはPd合金層を付着させる工程と、PdまたはPd合金層の表面にエネルギービームを照射して、基材上にPdまたはPd合金と磁石成分との合金層を形成する工程と、PdまたはPd合金と磁石成分との合金層表面にメッキを行ってメッキ層を形成する工程とを有することを特徴とする。

【0015】また、本発明による磁石材料の製造方法は、基材がR-F e-B系組成の磁石材料である磁石材料であって、基材の表面にエネルギービームを照射して、基材の表層部に基材の表層部が溶融されて固化した溶融層を形成する工程と、溶融層上にPdまたはPd合金層を付着させる工程と、PdまたはPd合金層表面にメッキを行ってメッキ層を形成する工程とを有することを特徴とする。

【0016】また、本発明による永久磁石材料の製造方法は、エネルギービームとして、レーザービームを用いることを特徴とする。

【0017】（作用）本発明者は、機械加工によるR-F e-B組成からなる磁石材料の磁気特性劣化を回復する手段について種々の検討を行った結果、磁石材料を切断、研削後、エネルギービームとして、レーザービーム

を用いて、磁石材料の表層部分を溶融し、溶融深さが1μm以上になるようにすることが最適であることを見出した。エネルギービームとしては、レーザービーム以外にも電子ビームや高周波プラズマ、放射線などがあるが、経済性、安全性の面からレーザービームが最適である。レーザービームとしてはYAGレーザーや炭酸ガス（CO<sub>2</sub>）レーザー、エキシマレーザーなどのレーザー光源が適用可能である。

【0018】通常、磁石材料を切断、研削することによって生じる磁気特性劣化の大きな原因は磁石表面に存在する加工歪みや微小クラック、粒界相の欠落を含む加工変質層によるものであり、この加工変質層の厚さは、1～10μm程度と推定されている。この加工変質層を上記の手段によりレーザービームにより溶融すると加工変質層が修復され、更に加工歪みが除去されて、磁気特性の劣化が回復することが本発明者により明らかとなった。この時の表層部分の溶融層の厚さは1μm以上必要であり、これ以下では効果の無いことも本発明者により明らかとなっている。

【0019】更に、上記の手段により溶融層の表面は滑らかで平坦な面となる。これは凹凸のない表面が得られることを意味し、メッキ層の被覆性の向上、薄膜化の可能性につながり、膜厚が薄くともピンホールの少ないメッキ層の形成が可能となる。すなわち、従来は磁石材料の表面の凹凸が大きく、表面のRmaxは約10μm以上であり、完全な耐食性を得るためには、膜厚10μm以上のメッキ層の形成を必要としたが、本発明では溶融された表面のRmaxは約5μm以下となるため、メッキ層の厚さが2μm以上であれば、実用可能な耐食性が得られることが本発明者によって確認された。ここでRmaxとはJIS規格B0610に定義された表面粗さの指標であり、一般には基準長さ（L）1mmで凹凸の最高高さ最低高さの差を示すものである。

【0020】このことは、例えば、R-F e-B組成からなる磁石材料をモーターに应用する場合、磁石の軽量化につながり、しいてはモーター、特に時計に使用するローター磁石のような小型モーターの消費電力の低減化に寄与する効果がある。

【0021】一方、レーザービームを照射する雰囲気は材料の酸化を防止するため、通常、不活性ガス雰囲気で行うことが多いが、完全に酸化を抑制することは不可能であり、表面に主に酸化層からなる不導電層が形成する。このことは耐食性を得るためのメッキ被膜の密着性不良の原因となる。すなわち、かじりと呼ばれる、メッキ層が形成されない現象や被覆されてもすぐに剥離してしまう現象が生じる。この現象は電解、無電解メッキあるいは被覆するメッキ金属の種類に依らず発生する現象である。

【0022】そのため、本発明者は上記の解決策として種々の検討を行った結果、①R-F e-B系組成の磁石

10

20

30

40

50

材料の被加工面に、PdまたはPd合金層を付着させた後、表面にレーザービームを照射して、熔融し、PdまたはPd合金と磁石成分からなる合金層を形成して、合金層表面にメッキ層を被覆するか、または②被加工面の表層にレーザービームを照射し、熔融して固化された熔融層を形成し、熔融層上にPdまたはPd合金層を付着させた後、PdまたはPd合金層の表面にメッキ層を被覆することにより、加工によって劣化した磁気特性が回復するという効果に加えて、メッキ層の密着性は著しく向上することを見出した。すなわち、①、②の方法ともR-F e-B系組成からなる加工した磁石材料の表面にPdまたはPd合金が存在することにより、表面が活性化して、その後のメッキ層は電解メッキ、無電解メッキあるいはメッキする金属の種類に関わらず、容易に形成され、密着性に優れることが本発明者によって確認された。

【0023】また、PdまたはPd合金層を磁石材料の表面に付着する方法は、蒸着やスパッタリング、イオンプレーティングのような気相成膜法やメッキ法、さらには塩化パラジウム水溶液に浸漬し、吸着させ、乾燥する簡単なディップ法でも良い。いずれも磁石材料の表面に付着したPdまたはPd合金層は酸化されにくく、磁石材料の表面との密着性にも優れることが確認されている。ここでPd合金とは特に限定するものではないが、分子量%でPdを30%以上含むものが好ましい。また、付着させるPdまたはPd合金層の膜厚は特に限定するものではないが、レーザービームによってPdまたはPd合金と磁石成分からなる熔融層を形成することを考慮してPdまたはPd合金層の膜厚は、0.1  $\mu\text{m}$ 以上が好ましい。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。

【0025】図1(d)および図2(d)は、本発明で得られる永久磁石材料の断面構造を示すものである。図1(d)では、R-F e-B系組成の磁石材料に、PdまたはPd合金層と磁石表層の磁石成分からなる合金層、メッキ層が順次、積層されている。また、図2

(d)では、R-F e-B系組成の磁石材料に、磁石表層部分が熔融されて固化した熔融層、PdまたはPd合金層、メッキ層が順次、積層されている。

【0026】図1(d)では、切断、研削により加工した直方体状の磁石材料10の表面全面に付着させたPdまたはPd合金層を磁石材料10全面にレーザービーム100を照射することによって、PdまたはPd合金層と磁石表層の磁石成分からなる合金層12を形成する。この時、熔融する磁石表層の深さは1  $\mu\text{m}$ 以上であり、合金層12の全体の厚みは3  $\mu\text{m}$ 以上となっている。また、その表面は平坦で、例えば表面粗さを示すパラメータRmaxでは3  $\mu\text{m}$ 以下となっている。この処理により、

加工表面に存在している加工歪みや微小クラック、粒界相の欠落を含む加工変質層が消失し、加工によって劣化した磁気特性は回復する。さらに、この表面にはPdあるいはPd合金が存在しており、その後、メッキ層15を被覆することによって、本発明の永久磁石材料が完成する。この時のメッキ層15の膜厚は2  $\mu\text{m}$ 以上で実用上、十分な耐食性を示す。

【0027】図2(d)では切断、研削により加工し、磁気特性が大幅に劣化した直方体状の磁石材料20の磁石表層全面にレーザービーム100を照射することにより、熔融層14を形成する。熔融層14の表面は平坦化されており、例えば表面粗さを示すパラメータRmaxでは3  $\mu\text{m}$ 以下となる。この時、熔融する磁石表層の厚みは1  $\mu\text{m}$ 以上である。以上の工程により加工表面に存在している加工歪みや微小クラック、粒界相の欠落を含む加工変質層が消失し、加工によって劣化した磁気特性は回復する。その後、PdまたはPd合金層21を熔融層14の表面付着させ、さらにメッキ層25を被覆することによって、本発明の磁石材料が完成する。この時のメッキ層25の膜厚は2  $\mu\text{m}$ 以上で実用上、十分な耐食性を示す。

【0028】

【実施例】以下に本発明の具体的な実施例について図1(a)～図1(d)および図2(a)～図2(d)の製造工程を示す断面模式図および図3の減磁曲線グラフを参照しながら説明する。ここで図3における曲線Iは、加工により磁気特性の劣化した磁石材料の減磁曲線を示し、曲線IIは本発明で得られた磁気特性の回復した磁石材料の減磁曲線を示す。

(実施例1) 本発明のR-F e-B系組成からなる磁石材料およびその製造方法はまず、高周波溶解により所定組成のNd-F e-B合金を溶解しインゴットを作製する。このインゴットを粗粉碎機と微粉碎機との組み合わせにより、平均粒径3  $\mu\text{m}$ まで粉碎し、微粉末を得る。この微粉末を磁場中でプレスして、c軸方向が揃った成形体を作製する。この成形体をアルゴン雰囲気中、1100°C付近の温度で焼結し、その後、アルゴン雰囲気中で約600°Cで熱処理することにより長さ40mm、幅30mm、厚み20mmの高磁気エネルギー積、(BH)maxを有するブロック状の磁石材料を得た。

【0029】その後、上記のブロック状の磁石材料をブレードソーを用いて切断し、長さ5mm、幅3mm、厚さ2mm寸法の直方体状の磁石材料10を作製した。この時のRmaxは8.5  $\mu\text{m}$ であった。この時、上記の加工手段によって加工された加工表面には加工歪みや微小クラック、粒界相の欠落を含む加工変質層が形成され、これが原因となって図3の減磁曲線Iで示されるように磁石全体の磁気特性が大幅に劣化している。

【0030】その後、図1(a)のように切断、研削により加工した直方体状の磁石材料10の表面全面にPd

またはPd合金層11を付着させる。PdまたはPd合金11を付着させる方法は特に限定するものではないが、本実施例ではイオンプレーティング法によりPdを膜厚が0.5  $\mu\text{m}$ になるように磁石材料10の表面全面に形成した。

【0031】その後、図1(b)のように全面にレーザービーム100を照射する。本実施例ではYAGレーザーを用いてレーザー光を走査しながら各面に照射することにより表面を溶融した。その結果、図1(c)に示すように磁石材料10の表面にPd層と磁石表層の磁石成分からなる合金層12が形成される。それと同時に加工表面の加工歪みや微小クラック、粒界相の欠落を含む加工変質層が消失し、加工によって劣化した磁気特性は図9の減磁曲線IIで示されるように回復する。この時、溶融して形成された合金層12の厚みは約3  $\mu\text{m}$ であり、その表面は平坦で、例えば表面粗さを示すパラメータRmaxでは2.5  $\mu\text{m}$ となる。また、この表面にはPdが存在していることがEDX(X線マイクロアナライザー)による表面元素分析によって確認されている。

【0032】以下にレーザー照射条件を記す。

出力：180V

パルス幅：3.3 msec

スポット径：12  $\mu\text{m}$

走査速度：70 mm/sec

雰囲気：アルゴン雰囲気中

【0033】本実施例ではYAGレーザーを用いたが、これに限るものではなく、CO<sub>2</sub>レーザーやエキシマレーザーなどの他のレーザー光源を用いても良い。また本実施例ではレーザービーム100を走査させることにより磁石材料10の表面を溶融したが、磁石材料10をX-Yテーブルに固定し、レーザービームのON-OFFとXY軸の移動を連動させ、溶融しても良い。

【0034】その後、図1(d)のように、メッキ前処理を行い、無電解メッキ法により膜厚2  $\mu\text{m}$ のNiP合金からなるメッキ層15を合金層12の全面に被覆して、実施例1の磁石材料を得た。

【0035】(実施例2)実施例1と同様の方法で、R-Fe-B組成からなる長さ40 mm、幅30 mm、厚み20 mmの高磁気エネルギー積、(BH)maxを有するブロック状の磁石材料を得た。

【0036】その後、上記のブロック状の焼結磁石材料をブレードソーを用いて切断し、長さ5 mm、幅3 mm、厚さ2 mm寸法の直方体状の磁石材料20を作製した。この時のRmaxは8.5  $\mu\text{m}$ であった。この時、上記の加工手段によって加工された加工表面には加工歪みや微小クラック、粒界相の欠落を含む加工変質層が形成され、これが原因となって図3の減磁曲線Iで示されるように磁石全体の磁気特性は大幅に劣化している。

【0037】その後、図2(a)に示すように、切断、研削により加工した直方体状の磁石材料20の表層全面

にレーザービーム100を照射する。本実施例ではYAGレーザーを用いてレーザービーム100を走査しながら各面に照射することにより各表面を溶融した。この時、図2(b)に示すように溶融された固化した溶融層14の厚みは約3  $\mu\text{m}$ であり、その表面は平坦で、例えば表面粗さを示すパラメータRmaxでは2.3  $\mu\text{m}$ となる。

【0038】以下にレーザー照射条件を記す。

出力：180V

パルス幅：3.3 msec

スポット径：12  $\mu\text{m}$

走査速度：70 mm/sec

雰囲気：アルゴン雰囲気中

【0039】本実施例ではYAGレーザーを用いたが、これに限るものではなく、CO<sub>2</sub>レーザーやエキシマレーザーなどの他のレーザー光源を用いても良い。また本実施例ではレーザービーム100を走査させることにより磁石材料20の表層を溶融したが、磁石材料20をX-Yテーブルに固定し、レーザービームのON-OFFとXY軸の移動を連動させ、溶融しても良い。

【0040】以上の処理により加工表面の加工歪みや微小クラック、粒界相の欠落を含む加工変質層が消失し、加工によって劣化した磁気特性は図3の減磁曲線IIで示されるように回復する。その後、図2(c)に示すように、直方体状の磁石材料20のレーザー照射によって溶融した溶融層14の表面全面にPdまたはPd合金層21を付着させる。PdまたはPd合金層21を付着させる方法は特に限定するものではないが、本実施例ではイオンプレーティング法によりPdを膜厚が0.5  $\mu\text{m}$ になるように溶融層14の全面に形成した。この時、付着したPd層は強固な密着性を示す。

【0041】その後、図2(d)のように、メッキ前処理を行い、無電解メッキ法により膜厚2  $\mu\text{m}$ のNiP合金からなるメッキ層25をPd層の全面に被覆して、実施例2の磁石材料を得た。

【0042】(比較例1)実施例1と同様の方法で、R-Fe-B組成からなる長さ5 mm、幅3 mm、厚さ2 mm寸法の直方体状の磁石材料を作製した。この時のRmaxは8.5  $\mu\text{m}$ であった。この時、上記の加工手段によって加工された加工表面には加工歪みや微小クラック、粒界相の欠落を含む加工変質層が形成され、これが原因となって図3の減磁曲線Iで示されるように磁石全体の磁気特性は大幅に劣化している。その後、特公平5-80121号公報に記載されている方法を参考に、この記磁石材料を真空熱処理に入れ、 $5 \times 10^{-6}$  Torrの真空中で800°C、2時間の熱処理を行った。その後、実施例1と同様にメッキ前処理を行い、無電解メッキ法により膜厚2  $\mu\text{m}$ のNiP合金からなるメッキ層を全面に被覆して、比較例1の磁石材料を得た。

【0043】(比較例2)実施例1と同様の方法で、R

10

20

30

40

50

—Fe—B組成からなる長さ5mm、幅3mm、厚さ2mm寸法の直方体状の磁石材料を作製した。この時の $R_{max}$ は8.5 $\mu$ mであった。この時、上記の加工手段によって加工された加工表面には加工歪みや微小クラック、粒界相の欠落を含む加工変質層が形成され、これが原因となって図3の減磁曲線Iで示されるように磁石全体の磁気特性は大幅に劣化している。その後、直方体状の磁石材料の表面全面にPdまたはPd合金層を付着させる。PdまたはPd合金層を付着させる方法は特に限定するものではないが、本比較例ではイオンブレーティング法によりPd層を膜厚が0.5 $\mu$ mになるように磁石材料の表面全面に形成した。この時、付着したPd層は強固な密着性を示す。

【0044】その後、磁石材料の表面にレーザー照射を行わずに、メッキ前処理を行い、無電解メッキ法により膜厚2 $\mu$ mのNiP合金からなるメッキ層を全面に被覆して、比較例2の磁石材料を得た。

【0045】（比較例3）実施例1と同様の方法で、—Fe—B組成からなる長さ5mm、幅3mm、厚さ2mm寸法の直方体状の磁石材料を作製した。この時の $R_{max}$ は8.5 $\mu$ mであった。この時、上記の加工手段によって加工された加工表面には加工歪みや微小クラック、粒界相の欠落を含む加工変質層が形成され、これが原因となって図3の減磁曲線Iで示されるように磁石全体の磁気特性が大幅に劣化している。

【0046】その後、直方体状の磁石材料の表面全面にレーザービームを照射した。本比較例ではYAGレーザ

ーを用いてレーザービームを走査しながら各面に照射することにより表面を熔融した。この時、熔融されて固化した熔融層の厚みは約3 $\mu$ mであり、その表面は平坦で、表面粗さを示すパラメータ $R_{max}$ では2.3 $\mu$ mとなった。

【0047】以下にレーザー照射条件を記す。

出力：180V

パルス幅：3.3msec

スポット径：12 $\mu$ m

走査速度：70mm/sec

雰囲気：アルゴン雰囲気中

【0048】以上の処理により加工表面の加工歪みや微小クラック、粒界相の欠落を含む加工変質層が消失し、加工によって劣化した磁気特性は図3の減磁曲線Iで示されるように回復する。その後、直方体状の磁石材料の表面全面にPdあるいはPd合金を付着させないで、メッキ前処理を行い、無電解メッキ法により膜厚2 $\mu$ mのNiP合金からなるメッキ層を全面に被覆して、比較例3の磁石材料を得た。

【0049】以上のようにして得られた実施例および比較例の磁石材料について温度60℃、相対湿度95%の雰囲気中に曝す4日間の耐食試験を行い、試験前後の表面状態観察および試験前後の磁気特性を振動試料型磁力計（VSM）を用いて測定した。その結果を表1に示す。

【0050】

【表1】

		磁気特性			耐食試験後の表面状態
		Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)	
実施例1	耐食試験前	13.8	10.2	36.5	変化無し
	耐食試験後	13.8	10.1	36.4	
実施例2	耐食試験前	13.4	9.8	34.7	変化無し
	耐食試験後	13.3	9.8	34.5	
比較例1	耐食試験前	13.8	10.2	37.4	表面の一部に発錆
	耐食試験後	10.8	9.3	29.7	
比較例2	耐食試験前	8.7	6.4	8.9	全面に赤錆発生
	耐食試験後	5.6	5.4	6.9	
比較例3	耐食試験前	13.8	10.3	37.6	表面変色、メッキ被膜一部剥離
	耐食試験後	10.3	9.4	30.0	

【0051】表1から分かるようにいずれの実施例で得られた磁石材料はいずれも比較例と比較すると明らかに、耐食試験の有無に係わらず、優れた磁気特性を示すことが確認された。また、本発明で得られた磁石材料はメッキ膜厚2 $\mu$ mでも優れた耐食性を示すことも確認された。一方、比較例1で得られた磁石材料は、加工によって劣化した磁気特性は熱処理により回復したものの、耐食試験後は、磁石表面の一部に錆が発生して、磁

気特性が劣化していた。これは表面の凹凸が大きいにもかかわらず、メッキ膜厚が薄いためにメッキ層中にピンホールが数多く存在し、このピンホールを起点として錆が発生したことによるものと推定している。比較例2で得られた磁石材料は、磁気特性は加工によって劣化したままであり、耐食試験後、磁石全面に錆が発生しており、磁気特性も更に劣化していた。また、比較例3で得られた磁石材料は、加工によって劣化した磁気特性はレ

ーザービームの照射およびこれに伴う磁石表層の熔融により回復したものの、耐食試験後は、磁石表面が変色して磁気特性がやや劣化しており、一部にメッキ被膜の剥離が観察された。これは磁石表面にPdあるいはPd合金層を付着させなかったために、メッキ層の密着性が劣っていたことが原因と推定している。

#### 【0052】

【発明の効果】以上説明したように、本発明による磁石材料およびその製造方法では、①R-F e-B系組成の磁石材料の被加工面に、PdまたはPd合金層を付着させた後、表面にレーザービームを照射して、熔融し、PdまたはPd合金と磁石成分からなる合金層を形成して、その後、合金層表面にメッキ層を被覆するか、または②被加工面にレーザービームを照射して、磁石表層成分からなる熔融層を形成し、その後、熔融層表面にPdまたはPd合金層を付着させた後、PdまたはPd合金層上にメッキ層を被覆する。

【0053】上記の構造および製造方法を採用することにより、加工によって劣化した磁気特性が回復するという効果に加えて、メッキ層の密着性は著しく向上し、メ

ッキ層の薄膜化を可能にする。このことはR-F e-B組成の希土類磁石に関し、高度の磁気特性を保持した、耐食性に優れた磁石材料の提供を可能にするものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態に係わる実施例の磁石材料および製造方法を示す断面模式図である。

【図2】本発明の他の実施の形態に係わる実施例の磁石材料および製造方法を示す断面模式図である。

【図3】本発明の実施形態で得られた磁石および比較例で得られた磁石の磁気特性を説明するための減磁曲線の模式図である。

#### 【符号の説明】

10 20 焼結磁石材料

11 21 PdまたはPd合金層

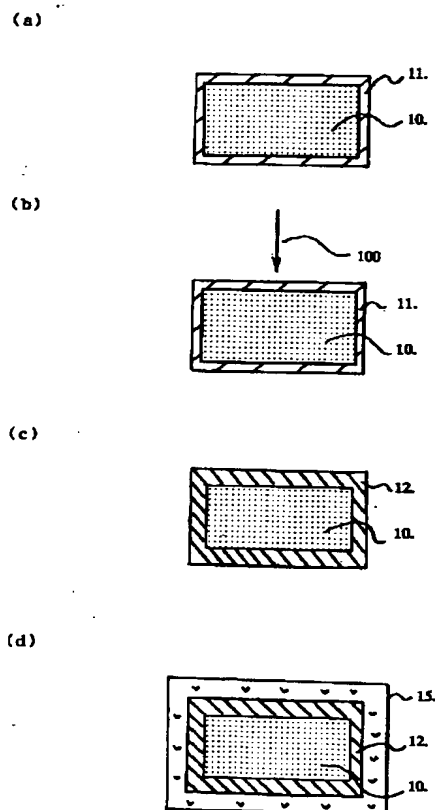
12 PdまたはPd合金と磁石表層からなる合金層

14 磁石表層からなる熔融層

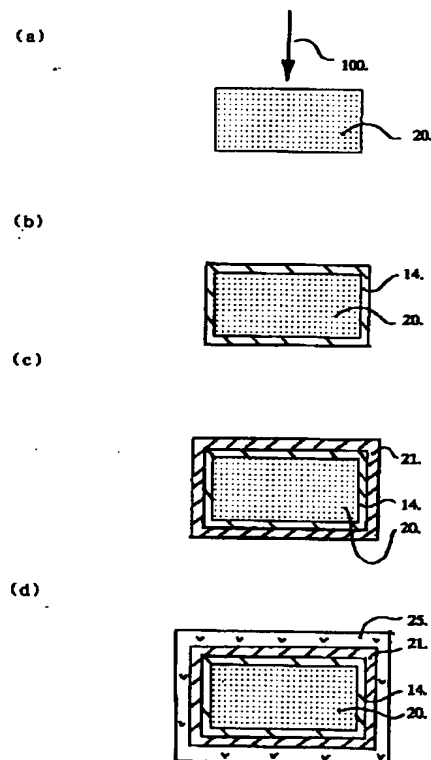
15 25 メッキ層

100 レーザービーム

【図1】



【図2】



【図3】

